

明 細 書

R - T - B 系希土類永久磁石の製造方法

5 技術分野

本発明は、R (Rは希土類元素の1種又は2種以上、但し希土類元素はYを含む概念である)、T (TはFe又はFe及びCoを必須とする少なくとも1種以上の遷移金属元素) 及びB (ホウ素) を主成分とするR - T - B 系希土類永久磁石の製造方法に関する。

10

背景技術

希土類永久磁石の中でもR - T - B 系希土類永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分であるNdが資源的に豊富で比較的安価であることから、需要は年々、増大している。

15 R - T - B 系希土類永久磁石の磁気特性を向上するための研究開発も精力的に行われている。例えば、特開平1-219143号公報では、R - T - B 系希土類永久磁石に0.02~0.5at%のCuを添加することにより、磁気特性が向上し、熱処理条件も改善されることが報告されている。しかしながら、特開平1-219143号公報に記載の方法は、高性能磁石に要求されるような高磁気特性、具体的には高い保磁力 (HcJ) 及び残留磁束密度 (Br) を得るには不十分であった。

20 25 ここで、焼結で得られるR - T - B 系希土類永久磁石の磁気特性は焼結温度に依存するところがある。その一方、工業的生産規模においては焼結炉内全域で加熱温度を均一にすることは困難である。したがって、R - T - B 系希土類永久磁石において、焼結温度が変動しても所望する磁気特性を得ることが要求される。ここで、所望する磁気特性を得ることのできる温度範囲を焼結温度幅ということにする。

R - T - B 系希土類永久磁石をさらに高性能なものにするためには、合金中

の酸素量を低下させることが必要である。しかし、合金中の酸素量を低下させると焼結工程において異常粒成長が起こりやすく、角形比が低下する。合金中の酸素が形成している酸化物が結晶粒の成長を抑制しているためである。

そこで磁気特性を向上する手段として、Cuを含有するR-T-B系希土類永久磁石に新たな元素を添加する方法が検討されている。特開2000-234151号公報では、高い保磁力及び残留磁束密度を得るために、Zr及び/又はCrを添加する報告がなされている。

同様に特開2002-75717号公報では、Co、Al、Cu、さらにZr、Nb又はHfを含有するR-T-B系希土類永久磁石中に微細なZrB化合物、NbB化合物又はHfB化合物（以下、M-B化合物）を均一に分散して析出させることにより、焼結過程における粒成長を抑制し、磁気特性と焼結温度幅を改善する報告がなされている。

特開2002-75717号公報によればM-B化合物を分散・析出することによって焼結温度幅が拡大されている。しかしながら、特開2002-75717号公報に開示される実施例3-1では焼結温度幅が20°C程度と、狭い。よつて、量産炉などで高い磁気特性を得るには、さらに焼結温度幅を広げることが望ましい。また十分広い焼結温度幅を得るためにには、Zr添加量を増やすことが有効である。ところが、Zr添加量の増大にともなって残留磁束密度は低下し、本来目的とする高特性は得られない。

そこで本発明は、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅をさらに改善できるR-T-B系希土類永久磁石の製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

近年、高性能なR-T-B系希土類永久磁石を製造する場合、各種金属粉体や組成の異なる合金粉末を混合、焼結する混合法が主流となっている。この混合法は、典型的には、 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物（Rは希土類元素の1種又は2種以上（但し希土類元素はYを含む概念である。）、TはFe又はFe及びCoを主体

とする少なくとも 1 種以上の遷移金属元素) を主体とする主相形成用の合金と、主相間に存在する粒界相を形成するための合金 (以下、「粒界相形成用の合金」という) とを混合する。ここで、主相形成用の合金は希土類元素 R の含有量が相対的に少ないために低 R 合金と呼ばれることがある。一方、粒界相形成用の合金は希土類元素 R の含有量が相対的に多いために高 R 合金と呼ばれることがある。

5 本発明者等は、混合法を用いて R-T-B 系希土類永久磁石を得る際に、Z r を低 R 合金に含有させると、得られた R-T-B 系希土類永久磁石において Z r の分散性が高いことを確認した。Z r の分散性が高いことにより、より少ない Z r の含有量で異常粒成長を防止すること、さらには焼結温度幅を拡大することを可能とする。

10 本発明は以上の知見に基づくものであり、R : 25~35 wt %、B : 0.5~4.5 wt %、A1 及び Cu の 1 種又は 2 種 : 0.02~0.6 wt %、Z r : 0.03~0.25 wt %、Co : 4 wt % 以下 (0 を含まず)、残部実質的に Fe からなる組成を有する焼結体からなる R-T-B 系希土類永久磁石の製造法であって、 $R_2T_{14}B$ 化合物を主体とし Z r を含む低 R 合金と R 及び T を主体とする高 R 合金とを含む成形体を作製し、この成形体を焼結することを特徴とする R-T-B 系希土類永久磁石の製造方法である。

15 この製造方法において、低 R 合金には、Z r に加えて、さらに Cu 及び A1 の 1 種又は 2 種を含有させることが望ましい。これは Cu 及び A1 の 1 種又は 2 種を含有させることにより、低 R 合金中の Z r の分散性を向上させるために有効だからである。

20 先に説明したように、本発明の R-T-B 系希土類永久磁石によれば、焼結温度幅が改善される。焼結温度幅の改善効果は、焼結前の粉末 (又はその成形体) の状態である磁石組成物が備えている。したがって、本発明による成形体は、焼結によって得られる R-T-B 系希土類永久磁石の角形比 (Hk/Hc) が 90% 以上となる焼結温度幅が 40°C 以上である。

25 本発明の R-T-B 系希土類永久磁石において、Z r は 0.05~0.2 wt % が望ましく、0.1~0.15 wt % であることがさらに望ましい。

また本発明のR-T-B系希土類永久磁石において、Zrを除く組成としては、R: 28~33wt%、B: 0.5~1.5wt%、Al: 0.3wt%以下(0を含まず)、Cu: 0.3wt%以下(0を含まず)、Co: 0.1~2.0wt%以下、残部実質的にFeからなる組成とすることが望ましく、R: 25.9~32wt%、B: 0.8~1.2wt%、Al: 0.25wt%以下(0を含まず)、Cu: 0.15wt%以下(0を含まず)、残部実質的にFeからなる組成とすることが望ましい。

また、Zrを低R合金に含有させることによるZrの分散性向上及び焼結温度幅の拡大という効果は、焼結体中に含まれる酸素量が2000ppm以下と低酸素量の場合に顕著となる。

図面の簡単な説明

第1図は第1実施例において用いた低R合金及び高R合金の化学組成を示す図表、第2図は第1実施例で得られた永久磁石(No. 1~20)の最終組成、酸素量及び磁気特性を示す図表、第3図は第1実施例で得られた永久磁石(No. 21~35)の最終組成、酸素量及び磁気特性を示す図表、第4図は第1実施例で得られた永久磁石(焼結温度1070°C)における残留磁束密度(Br)、保磁力(HcJ)及び角形比(Hk/HcJ)とZr添加量との関係を示すグラフ、第5図は第1実施例で得られた永久磁石(焼結温度1050°C)における残留磁束密度(Br)、保磁力(HcJ)及び角形比(Hk/HcJ)とZr添加量との関係を示すグラフ、第6図は第1実施例で得られた永久磁石(高R合金添加による永久磁石)のEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)元素マッピング結果を示す写真、第7図は第1実施例で得られた永久磁石(低R合金添加による永久磁石)のEPMA元素マッピング結果を示す写真、第8図は第1実施例で得られた永久磁石におけるZrの添加方法、Zrの添加量及びZrのCV値(変動係数)との関係を示すグラフ、第9図は第2実施例で得られた永久磁石(No. 36~75)の最終組成、酸素量及び磁気特性を示す図表、第10図は第2実施例における残留磁束密度(Br)、保磁力(HcJ)及

び角形比 ($H_k / H_c J$) と Z_r 添加量との関係を示すグラフ、第 11 図は第 2 実施例で得られた No. 37、No. 39、No. 43 及び No. 48 の各永久磁石の破断面を SEM (走査型電子顕微鏡) により観察した組織写真、第 12 図は第 2 実施例で得られた No. 37、No. 39、No. 43 及び No. 48 の各永久磁石の $4\pi I - H$ 曲線を示すグラフ、第 13 図は第 2 実施例で得られた No. 70 による永久磁石の B、Al、Cu、Zr、Co、Nd、Fe 及び Pr の各元素のマッピング像 ($30 \mu m \times 30 \mu m$) を示す写真、第 14 図は第 2 実施例で得られた No. 70 による永久磁石の EPMA ライン分析のプロファイルの一例を示す図表、第 15 図は実施例 2 で得られた No. 70 による永久磁石の EPMA ライン分析のプロファイルの他の例を示す図表、第 16 図は第 2 実施例における Z_r 添加量、焼結温度及び角形比 ($H_k / H_c J$) との関係を示すグラフ、第 17 図は第 3 実施例で得られた希土類永久磁石 (No. 76 ~ 79) の最終組成、酸素量及び磁気特性を示す図表、第 18 図は第 4 実施例で得られた希土類永久磁石 (No. 80 ~ 81) の最終組成、酸素量及び磁気特性等を示す図表である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態について説明する。

<組織>

20 はじめに本発明の特徴である R-T-B 系希土類永久磁石の組織について説明する。

本発明による R-T-B 系希土類永久磁石は、焼結体組織中に Z_r が均一に分散していることが特徴である。この特徴は、より具体的には変動係数 (本願明細書中で CV (Coefficient of Variation) 値と記す) で特定される。本発明では、
25 Z_r の CV 値が 130 以下、望ましくは 100 以下、さらに望ましくは 90 以下となる。この CV 値が小さいほど、 Z_r の分散度合いが高いことを示している。なお、よく知られているように CV 値は標準偏差を算術平均値で割った値 (百分率) である。また、本発明における CV 値は後述する実施例の測定条件により求

められる値とする。

このように Z_r の高い分散性は Z_r の添加方法に起因している。後述するように、本発明の R-T-B 系希土類永久磁石は混合法で作製することができる。混合法は主相形成用の低 R 合金と粒界相形成用の高 R 合金とを混合するものであるが、Z_r を低 R 合金に含有させると、高 R 合金に含有させた場合に比べて、その分散性が著しく向上するのである。

本発明による R-T-B 系希土類永久磁石は、Z_r の分散の度合いが高いために、より少ない量の Z_r の添加によっても結晶粒の成長を抑制する効果を発揮することができる。

次に、本発明の R-T-B 系希土類永久磁石によれば、① Z_r リッチ領域では Cu がともにリッチである、② Z_r リッチ領域では Cu 及び Co がともにリッチである、③ Z_r リッチ領域では Cu、Co 及び Nd がともにリッチである、ことが確認された。特に Z_r と Cu とがともにリッチである割合が高く、Z_r が Cu と共に存在してその効果を発揮している。また Nd、Co 及び Cu は、ともに粒界相を形成する元素である。したがって、その領域の Z_r がリッチであることから、Z_r は粒界相に存在すると判断される。

Z_r が Cu、Co 及び Nd と上記のような存在形態を示す理由については、定かではないが、以下のように考えている。

本発明によれば、焼結過程において Cu、Nd 及び Co の 1 種又は 2 種以上と Z_r とがともにリッチな液相（以下、「Z_r リッチ液相」という）が生成される。この Z_r リッチ液相は、通常の Z_r を含まない系における液相とは R₂T₁₄B₁ 結晶粒（化合物）に対する濡れ性が相違する。それが、焼結過程における粒成長の速度を鈍化させる要因となる。そのために粒成長の抑制及び巨大異常粒成長の発生を防止できる。同時に、Z_r リッチ液相に起因して焼結温度幅を改善することができるため、高い磁気特性の R-T-B 系希土類永久磁石を容易に製造することができるようになった。

Cu、Nd 及び Co の 1 種又は 2 種以上と Z_r とが共にリッチな粒界相を形成させることで、以上のような効果が得られる。このため焼結過程において固体状

態で存在する場合（酸化物、ホウ化物等）よりも均一かつ微細に分散させることができが可能となる。これにより、必要なZrの添加量を少なくでき、かつ主相比率を下げるような異相の多量発生が起こらないので、残留磁束密度（Br）等の磁気特性の減少が起こらない、と推察される。

5 <化学組成>

次に、本発明によるR-T-B系希土類永久磁石の望ましい化学組成について説明する。ここでいう化学組成は焼結後における化学組成をいう。本発明によるR-T-B系希土類永久磁石は、後述するように混合法により製造することができるが、混合法に用いる低R合金及び高R合金の各々については、製造方法についての説明中で触れることにする。

本発明の希土類永久磁石は、Rを25～35wt%含有する。

ここで、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu及びYからなるグループから選択される1種又は2種以上である。Rの量が25wt%未満であると、希土類永久磁石の主相となるR₂T₁₄B₁相の生成が十分ではない。このため、軟磁性を持つα-Feなどが析出し、保磁力が著しく低下する。一方、Rの量が35wt%を超えると主相であるR₂T₁₄B₁相の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。またRが35wt%を超えるとRが酸素と反応し、含有する酸素量が増え、これに伴い保磁力発生に有効なR-リッチ相が減少し、保磁力の低下を招く。したがって、Rの量は25～35wt%とする。望ましいRの量は28～33wt%、さらに望ましいRの量は29～32wt%である。

Ndは資源的に豊富で比較的安価であることから、Rとしての主成分をNdとすることが好ましい。またDyの含有は異方性磁界を増加させるために、保磁力を向上させる上で有効である。よって、RとしてNd及びDyを選択し、Nd及びDyの合計を25～33wt%とすることが望ましい。そして、この範囲において、Dyの量は0.1～8wt%が望ましい。Dyは、残留磁束密度及び保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることが望ましい。つまり、高い残留磁束密度を得たい場合にはDy量を0.1～

3.5 w t %とし、高い保磁力を得たい場合にはDy量を3.5～8 w t %とすることが望ましい。

また、本発明の希土類永久磁石は、ホウ素(B)を0.5～4.5 w t %含有する。Bが0.5 w t %未満の場合には高い保磁力を得ることができない。ただし、Bが4.5 w t %を超えると残留磁束密度が低下する傾向がある。したがって、上限を4.5 w t %とする。望ましいBの量は0.5～1.5 w t %、さらに望ましいBの量は0.8～1.2 w t %である。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Al及びCuの1種又は2種を0.02～0.6 w t %の範囲で含有することができる。この範囲でAl及びCuの1種又は2種を含有させることにより、得られる永久磁石の高保磁力化、高耐食性化、温度特性の改善が可能となる。Alを添加する場合において、望ましいAlの量は0.03～0.3 w t %、さらに望ましいAlの量は0.05～0.25 w t %である。また、Cuを添加する場合において、Cuの量は0.3 w t %以下(0を含まず)、望ましくは0.15 w t %以下(0を含まず)、さらに望ましいCuの量は0.03～0.08 w t %である。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Zrを0.03～0.25 w t %含有する。R-T-B系希土類永久磁石の磁気特性向上を図るために酸素含有量を低減する際に、Zrは焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮し、焼結体の組織を均一かつ微細にする。したがって、Zrは酸素量が低い場合にその効果が顕著になる。Zrの望ましい量は0.05～0.2 w t %、さらに望ましい量は0.1～0.15 w t %である。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、その酸素量を2000 ppm以下とする。酸素量が多いと非磁性成分である酸化物相が増大して、磁気特性を低下させる。そこで本発明では、焼結体中に含まれる酸素量を、2000 ppm以下、望ましくは1500 ppm以下、さらに望ましくは1000 ppm以下とする。ただし、単純に酸素量を低下させたのでは、粒成長抑制効果を有していた酸化物相が減少し、焼結時に十分な密度上昇を得る過程で粒成長が容易に起こる。そこで、本発明では、焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果

を発揮するZrを、R-T-B系希土類永久磁石中に所定量含有させる。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Coを4wt%以下(0を含まず)、望ましくは0.1~2.0wt%、さらに望ましくは0.3~1.0wt%含有する。CoはFeと同様の相を形成するが、キュリー温度の向上、粒界相の耐食性向上に効果がある。

<製造方法>

次に、本発明によるR-T-B系希土類永久磁石の製造方法の望ましい形態について説明する。

本発明は、 $R_2T_{14}B$ を主体とする合金(低R合金)と、低R合金よりRを多く含む合金(高R合金)とを用いてR-T-B系希土類永久磁石を製造する。

はじめに、原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中でストリップキャスティングすることにより、低R合金及び高R合金を得る。原料金属としては、希土類金属あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用することができる。得られた母合金は、凝固偏析がある場合は必要に応じて溶体化処理を行なう。その条件は真空又はAr雰囲気下、700~1500°Cの領域で1時間以上保持すれば良い。

本発明で特徴的な事項は、Zrを低R合金から添加するという点である。これは、<組織>の欄で説明したように、低R合金からZrを添加することにより、焼結体中におけるZrの分散性を向上することができるからである。

低R合金には、R、T及びBの他に、Cu及び/又はAlを含有させることができる。このとき低R合金は、R-Cu-Al-Zr-T(Fe)-B系の合金を構成する。また、高R合金には、R、T(Fe)及びBの他に、Cu、Co及びAlの1種又は2種以上を含有させることができる。このとき高R合金は、R-Cu-Co-Al-T(Fe-Co)-B系の合金を構成する。

低R合金及び高R合金が作製された後、これらの各母合金は別々に又は一緒に粉碎される。粉碎工程には、粗粉碎工程と微粉碎工程とがある。まず、各母合金を、それぞれ粒径数百μm程度になるまで粗粉碎する。粗粉碎は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中に

て行なうことが望ましい。粗粉碎性を向上させるために、水素を吸蔵させた後、粗粉碎を行なうことが効果的である。また、水素吸蔵を行った後に、水素を放出させ、さらに粗粉碎を行うこともできる。

粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。微粉碎は、主にジェットミルが用いられ、
5 粒径数百 μ m程度の粗粉碎粉末が、平均粒径 3～5 μ mになるまで粉碎される。ジェットミルは、高圧の不活性ガス（例えば窒素ガス）を狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉碎粉末を加速し、粗粉碎粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉碎する方法である。

10 微粉碎工程において低R合金及び高R合金を別々に粉碎した場合には、微粉碎された低R合金粉末及び高R合金粉末とを窒素雰囲気中で混合する。低R合金粉末及び高R合金粉末の混合比率は、重量比で 80 : 20～97 : 3 程度とすればよい。同様に、低R合金及び高R合金を一緒に粉碎する場合の混合比率も重量比で 80 : 20～97 : 3 程度とすればよい。微粉碎時に、ステアリン
15 酸亜鉛等の添加剤を 0.01～0.3 wt %程度添加することにより、成形時に配向性の高い微粉を得ることができる。

次いで、低R合金粉末及び高R合金粉末からなる混合粉末を、電磁石に抱かれた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中成形する。この磁場中成形は、12.0～17.0 kOe の磁場中で、0.7～
20 1.5 t/cm² 前後の圧力で行なえばよい。

磁場中成形後、その成形体を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉碎方法、粒度と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、1000～1100°Cで1～5時間程度焼結すればよい。

焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。時効処理は、保磁力を制御する上で重要である。時効処理を2段に分けて行なう場合には、80
25 0°C近傍、600°C近傍での所定時間の保持が有効である。800°C近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、600°C近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効

処理を1段で行なう場合には、600°C近傍の時効処理を施すとよい。

以上の組成及び製造方法による本発明の希土類永久磁石は、残留磁束密度(B_r)と保磁力(H_{cJ})が、 $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$ が15.2以上、さらには15.4以上という高い特性を得ることができる。

5

(実施例)

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下では第1実施例～第4実施例に分けて本発明によるR-T-B系希土類永久磁石を説明するが、用意した原料合金、各製造工程は共通するところがあるため、

10 はじめにこの点について説明しておく。

1) 原料合金

ストリップキャスティング法により、第1図に示す13種類の合金を作製した。

2) 水素粉碎工程

15 室温にて水素を吸蔵させた後、Ar雰囲気中で600°C×1時間の脱水素を行なう、水素粉碎処理を行なった。

高磁気特性を得るために、本実験では焼結体酸素量を2000 ppm以下に抑えるために、水素処理(粉碎処理後の回収)から焼結(焼結炉に投入する)までの各工程の雰囲気を、100 ppm未満の酸素濃度に抑えてある。以後、

20 無酸素プロセスと称す。

3) 粉碎工程

通常、粗粉碎と微粉碎による2段粉碎を行っているが、粗粉碎工程を無酸素プロセスで行なうことができなかつたため、本実施例では粗粉碎工程を省いている。

25 微粉碎を行なう前に添加剤を混合する。添加剤の種類は特に限定されるものではなく、粉碎性の向上並びに成形時の配向性の向上に寄与するものを適宜選択すればよいが、本実施例ではステアリン酸亜鉛を0.05～0.1%混合した。添加剤の混合は、例えばナウターミキサー等により5～30分間ほど行なう程

度でよい。

その後、ジェットミルを用いて合金粉末が平均粒径 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 程度になるまで微粉碎を行なった。本実験では、平均粒径が $4 \mu\text{m}$ と $5 \mu\text{m}$ の 2 種類の粉碎粉を作製した。

5 当然ながら、添加剤の混合工程と微粉碎工程は、ともに無酸素プロセスで行っている。

4) 配合工程

実験を効率よく行なうために、数種類の微粉碎粉を調合し、所望の組成（特に Zr 量）となるように混合する場合がある。この場合の混合も、例えばナウ

10 ターミキサー等により 5~30 分間ほど行なう程度でよい。

無酸素プロセスで行なうことが望ましいが、焼結体酸素量を微増させる場合、本工程にて、成形用微粉末の酸素量を調整する。例えば、組成や平均粒径が同一の微粉末を用意し、100 ppm 以上の含酸素雰囲気に数分から数時間放置することで、数千 ppm の微粉末が得られる。これら 2 種類の微粉末を無酸素

15 プロセス中で混合することで、酸素量の調整を行っている。第 1 実施例は、上記方法にて各永久磁石を作製した。

5) 成形工程

得られた微粉末を磁場中にて成形する。具体的には、微粉末を電磁石に抱かれた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中

20 成形する。この磁場中成形は、12.0~17.0 kOe の磁場中で、0.7~1.5 t/cm² 前後の圧力で行なえばよい。本実験では 15 kOe の磁場中で 1.2 t/cm² の圧力で成形を行い、成形体を得た。本工程も無酸素プロセスにて行なった。

6) 焼結、時効工程

25 この成形体を真空中において 1010~1150°C で 4 時間焼結した後、急冷した。次いで得られた焼結体に 800°C × 1 時間と 550°C × 2.5 時間（ともに Ar 雰囲気中）の 2 段時効処理を施した。

(第 1 実施例)

第1図に示す合金を用いて第2図及び第3図に示す最終組成となるように配合した後に、水素粉碎処理後、ジェットミルにて平均粒径 $5.0 \mu m$ に微粉碎した。なお、用いた原料合金の種類も第2図及び第3図に記載してある。その後磁場中成形した後に、 $1050^{\circ}C$ と $1070^{\circ}C$ で焼結し、得られた焼結体に2段時効処理を施した。

得られた R-T-B 系希土類永久磁石について、残留磁束密度 (B_r)、保磁力 (H_cJ) 及び角形比 (H_k/H_cJ) を B-H トレーサにより測定した。なお、H_k は磁気ヒステリシスループの第2象限において、磁束密度が残留磁束密度の 90 % になるときの外部磁界強度である。その結果を第2図及び第3図に併記した。また、第4図には焼結温度が $1070^{\circ}C$ のときの Z_r 添加量と磁気特性の関係を示すグラフを、第5図には焼結温度が $1050^{\circ}C$ のときの Z_r 添加量と磁気特性の関係を示すグラフを示している。なお、焼結体中の酸素量を測定した結果を第2図及び第3図に併記した。第2図において、No. 1 ~ 14 は酸素量が $1000 \sim 1500 \text{ ppm}$ の範囲にある。また第2図において、No. 15 ~ 20 は $1500 \sim 2000 \text{ ppm}$ の範囲にある。また、第3図においては、No. 21 ~ 35 の全てがその酸素量が $1000 \sim 1500 \text{ ppm}$ の範囲にある。

第2図において、No. 1 は Z_r を含まない材料である。また、No. 2 ~ 9 は低R合金から Z_r を添加した材料、No. 10 ~ 14 は高R合金から Z_r を添加した材料である。第4図のグラフにおいて、低R合金から Z_r を添加した材料には低R合金添加と、また高R合金から Z_r を添加した材料には高R合金添加と表示している。なお、第4図は第2図中の $1000 \sim 1500 \text{ ppm}$ と酸素量が低い材料について示したものである。

第2図及び第4図より、 $1070^{\circ}C$ の焼結では、Z_r を添加しない No. 1 による永久磁石は保磁力 (H_cJ) 及び角形比 (H_k/H_cJ) がともに低いレベルにある。この材料の組織を観察したところ、異常粒成長による粗大化した結晶粒子が確認された。

高R合金添加による永久磁石は、95%以上の角形比 (H_k/H_cJ) を得

るために 0.1% の Z_r を添加する必要がある。これ未満の Z_r 添加量による永久磁石は、異常粒成長が確認された。また、例えば第 6 図に示すように、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による元素マッピング観察により、同一箇所において B と Z_r とが観察されたことから、Z_r B 化合物が形成されて 5 いるものと推測される。Z_r の添加量を 0.2% まで増やしていくと、第 2 図及び第 4 図に示すように残留磁束密度 (B_r) の低下が無視できなくなる。

以上に対して、低 R 合金添加による永久磁石は、0.03% の Z_r の添加で 9 5% 以上の角形比 (H_k / H_{cJ}) を得ることができる。そして、組織観察によると、異常粒成長は確認されなかった。また、0.03% 以上の Z_r の添加に 10 よっても、残留磁束密度 (B_r) 及び保磁力 (H_{cJ}) の低下が認められない。

よって、低 R 合金添加による永久磁石によれば、より高温域での焼結、粉碎粒径の微細化、低酸素雰囲気等の条件下の製造によっても高特性を得ることが可能となる。ただし、低 R 合金添加による永久磁石であっても、Z_r 添加量を 0.30 wt% まで増加させると、Z_r 無添加永久磁石よりも残留磁束密度 (B_r) が低くなる。したがって、低 R 合金の場合であっても、Z_r は 0.25 wt% 以下の添加量とすることが望ましい。高 R 合金添加による永久磁石と同様に EPMA による元素マッピング観察において、低 R 合金添加の永久磁石は、例えば第 7 図に示すように、B と Z_r とを同一箇所において観察することができなかつた。

20 酸素量と磁気特性との関係について着目すると、第 2 図及び第 3 図より、酸素量を 2000 ppm 以下にすることで高い磁気特性が得られることが分かる。そして、第 2 図の No. 6 ~ 8 と No. 16 ~ 18 との比較、No. 11 ~ 12 と No. 19 ~ 20 との比較により、酸素量を 1500 ppm 以下にした場合には、保磁力 (H_{cJ}) が増加して好ましいことが分かる。

25 次に、第 3 図及び第 5 図より、Z_r を添加しない No. 21 は焼結温度が 10 50 °C の場合であっても角形比 (H_k / H_{cJ}) が 8.6% と低い。この永久磁石も、その組織中に異常粒成長が確認された。

高 R 合金添加による永久磁石 (No. 28 ~ 30) は、Z_r の添加により角形

比 (H_k / H_{cJ}) は向上するが、 Z_r 添加量を増やすと残留磁束密度 (B_r) の低下が大きくなる。

これに対して、低R合金添加による永久磁石 (No. 22~27) は、角形比 (H_k / H_{cJ}) の向上がなされる一方で、残留磁束密度 (B_r) の低下はほとんどない。

第3図中のNo. 31~35は、A1量を変動させている。これら永久磁石の磁気特性から、A1量を増加させることにより保磁力 (H_{cJ}) が向上することがわかる。

第2図及び第3図には、 $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$ の値を記載している。低R合金から Z_r を添加した永久磁石は、 $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$ 値が Z_r の添加量にかかわらず15.2以上を示していることがわかる。

第2図中のNo. 2~14、16~20の永久磁石について、EPMAによる元素マッピングの結果から、解析画面における Z_r の分散性をCV値(変動係数)にて評価した。なお、CV値は、全分析点の標準偏差を全分析点の平均値で割った値(百分率)であり、この値が小さいほど分散性が優れていることを示す。また、EPMAは日本電子(株)製のJCM-733(分光結晶にPET(ペンタエリトリートール)を使用)を用い、測定条件を以下のとおりとした。その結果を第2図及び第8図に示す。第2図及び第8図より、低R合金から Z_r を添加した永久磁石 (No. 2~7) は、高R合金から Z_r を添加した永久磁石 (No. 10~14) に比べて Z_r の分散性が優れることがわかる。

このように、低R合金から Z_r を添加することにより得られる良好な分散性が、少量の Z_r 添加で結晶粒の異常成長抑制効果を発揮する原因とみられる。

加速電圧: 20 kV

照射電流: $1 \times 10^{-7} A$

25 照射時間: 150 msec/点

測定点: X→200ポイント ($0.15 \mu m$ ステップ)

Y→200ポイント ($0.146 \mu m$ ステップ)

範囲: $30.0 \mu m \times 30.0 \mu m$

倍率：2000倍

(第2実施例)

第1図の合金a1、合金a2、合金a3及び合金b1を用いて第9図に示す最終組成となるように配合した後に、水素粉碎処理後、ジェットミルにて平均粒径4.0 μ mに微粉碎した。その後磁場中成形し、1010～1100°Cの各温度で焼結し、得られた焼結体に2段時効処理を施した。

得られたR-T-B系希土類永久磁石について、残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_cJ)及び角形比(H_k/H_cJ)をB-Hトレーサにより測定した。また、B_r+0.1×H_cJ値を求めた。その結果を第9図に併記した。また、第10図に焼結温度と各磁気特性の関係を示すグラフを示している。

第2実施例では、高磁気特性を得るために、無酸素プロセスにより焼結体の酸素量を600～900 ppmと低減し、かつ粉碎粉末の平均粒径を4.0 μ mと微細なものとした。したがって、焼結過程における異常粒成長が生じやすくなっている。そのため、Z_rを添加しない永久磁石(第9図 N o. 36～39、第10図中でZ_r-freeと表記)は、1030°Cで焼結した場合以外は磁気特性が極めて低い値となっている。もっとも、1030°Cにおいても角形比(H_k/H_cJ)が88%と90%に達していない。

磁気特性のなかで角形比(H_k/H_cJ)が異常粒成長による低下傾向が最も早く現れる。つまり、角形比(H_k/H_cJ)は異常粒成長の傾向を把握することのできる一指標となる。そこで、90%以上の角形比(H_k/H_cJ)が得られた焼結温度域を、焼結温度幅と定義すると、Z_rを添加しない永久磁石は焼結温度幅が0である。

以上に対して低R合金添加による永久磁石は、相当の焼結温度幅を有している。Z_rを0.05%添加した永久磁石(第9図 N o. 40～43)では、1010～1050°Cにおいて90%以上の角形比(H_k/H_cJ)を得ている。つまり、Z_rを0.05%添加した永久磁石の焼結温度幅は40°Cである。同様に、Z_rを0.08%添加した永久磁石(第9図 N o. 44～50)、Z_rを0.11%添加した永久磁石(第9図 N o. 51～58)及びZ_rを0.15%添

加した永久磁石(第9図 N o. 5 9 ~ 6 6)の焼結温度幅は60°C、Z rを0.18% (第9図 N o. 6 7 ~ 7 5) 添加した永久磁石の焼結温度幅は70°Cである。

次に、第9図中のN o. 3 7 (1030°C焼結、Z r無添加)、N o. 3 9 (1060°C焼結、Z r無添加)、N o. 4 3 (1060°C焼結、Z r 0.05%添加)及びN o. 4 8 (1060°C焼結、Z r 0.08%添加)の各永久磁石の破断面をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察した組織写真を第11図に示す。また、第2実施例で得られた各永久磁石の4πI-H曲線を第12図に示している。

N o. 3 7 のようにZ rを添加しないと異常粒成長しやすく、第11図に示すように若干粗大化した粒子が観察される。N o. 3 9 のように焼結温度が1060°Cと高くなると、異常粒成長が顕著となる。第11図に示すように100μm以上に粗大化した結晶粒子の析出が目立つ。Z rを0.05%添加したN o. 4 3 は、第11図に示すように粗大化した結晶粒子の発生数を抑えることができる。Z rを0.08%添加したN o. 4 8 は、第11図に示すように1060°C焼結でも微細かつ均一な組織が得られ、異常粒成長は観察されなかった。組織中に100μm以上に粗大化した結晶粒子は観察されなかった。

次に、第12図を参照すると、N o. 4 8 のように微細かつ均一な組織に対し、N o. 4 3 のように100μm以上の粗大化した結晶粒子が発生すると、最初に角形比(H k / H c J)が低下する。ただし、この段階では残留磁束密度(B r)及び保磁力(H c J)の低下は見られない。次に、N o. 3 9 に示すように、異常粒成長が進展して100μm以上の粗大化した結晶粒子が多くなると、角形比(H k / H c J)が大幅に劣化するとともに、保磁力(H c J)が低下する。しかし、残留磁束密度(B r)の低下は始まってない。

第9図のN o. 5 0 ~ N o. 6 6 の永久磁石についてCV値を測定した。その結果を第9図に示すが、角形比(H k / H c J)が90%以上得られる焼結温度の範囲(1030 ~ 1090°C)ではCV値が100以下を示し、Z rの分散度合いが良好である。しかし、焼結温度が1150°Cまで高くなると、C

V値が本発明で規定する130を超えてしまう。

次に、第9図中のNo.70の永久磁石についてEPMAによる解析を行なった。第13図にB、Al、Cu、Zr、Co、Nd、Fe及びPrの各元素のマッピング像 ($30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$) を示している。第13図に示したマッピング像のエリア内における上記各元素についてライン分析を行なった。ライン分析は、2つの異なるラインについて行なった。一方のライン分析プロファイルを第14図に、また他方のライン分析プロファイルを第15図に示す。

第14図に示すように、Zr、Co及びCuのピーク位置が一致している箇所 (○)、Zr及びCuのピークが一致している箇所 (△、×) がある。また、第15図においても、Zr、Co及びCuのピーク位置が一致している箇所 (□) が観察される。このように、Zrがリッチな領域においては、Co及び/又はCuもリッチになっている。また、このZrがリッチな領域は、NdがリッチでかつFeがプアな領域と重なっていることから、Zrは永久磁石中の粒界相に存在していることがわかる。

以上のように、No.70の永久磁石は、Co、Cu及びNdの1種又は2種以上と、Zrとがともにリッチな領域を含む粒界相を生成している。なお、ZrとBが化合物を形成している形跡は見当たらなかった。

EPMAの解析に基づいて、Cu、Co及びNdのリッチな領域が、各々Zrのリッチな領域と一致する頻度を求めた。その結果、Cuがリッチな領域は94%の確率でZrと共にリッチな領域とが一致することがわかった。同様に、Coは65.3%、Ndは59.2%であった。

第16図は、第2実施例におけるZr添加量、焼結温度及び角形比 (Hk/HcJ) の関係を示すグラフである。

第16図より、Zrを添加することにより、焼結温度幅が広がること及び90%以上の角形比 (Hk/HcJ) を得るために0.03%以上のZrの添加が必要であることがわかる。さらに、95%以上の角形比 (Hk/HcJ) を得るために0.08%以上のZrの添加が必要であることがわかる。

(第3実施例)

第1図の合金a1～合金a4及び合金b1を用いて第17図に示す最終組成となるように配合した以外は第2実施例と同様のプロセスによりR-T-B系希土類永久磁石を得た。この永久磁石の含有酸素量は1000 ppm以下であり、また焼結体組織を観察したところ、 $100 \mu\text{m}$ 以上の粗大化した結晶粒子は確認されなかった。この永久磁石について、第1実施例と同様に残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_{cJ})及び角形比(H_k/H_{cJ})をB-Hトレーサにより測定した。また、 $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$ 値を求めた。その結果を第17図に併記した。

第3実施例は、 D_y 量による磁気特性の変動を確認すること目的の一つとして行なった。第17図より D_y 量が増加するにつれて保磁力(H_{cJ})が高くなることがわかる。一方で、いずれの永久磁石も 15.4 以上の $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$ 値が得られている。これは、本発明による永久磁石が、所定の保磁力(H_{cJ})を確保しつつ、高いレベルの残留磁束密度(B_r)も得ることができる示している。

15 (第4実施例)

第1図の合金a7～合金a8及び合金b4～合金b5を用いて第18図に示す最終組成となるように配合した以外は第2実施例と同様のプロセスによりR-T-B系希土類永久磁石を得た。なお、第18図のNo. 80の永久磁石は合金a7と合金b4を90:10の重量比で配合し、また、No. 81の永久磁石は合金a8と合金b5を80:20の重量比で配合した。また、微粉碎後の粉末の平均粒径は $4.0 \mu\text{m}$ である。得られた永久磁石の含有酸素量は第18図に示すように1000 ppm以下であり、また焼結体組織を観察したところ、 $100 \mu\text{m}$ 以上の粗大化した結晶粒子は確認されなかった。この永久磁石について、第1実施例と同様に残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_{cJ})及び角形比(H_k/H_{cJ})をB-Hトレーサにより測定した。また、 $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$ 値を求めた。さらにCV値を求めた。その結果を第18図に併記した。

第18図に示すように、構成元素の含有量を第1～第3実施例に対して変動させた場合であっても、所定の保磁力(H_{cJ})を確保しつつ、高いレベルの残

留磁束密度 (B_r) を得ることができる。

産業上の利用可能性

以上詳述したように、Z_r を添加することにより、焼結時の異常粒成長を抑制することができる。そのために、酸素量低減等のプロセスを採用したときにも

5 角形比の低減を抑制することができる。特に、本発明では、分散性よく Z_r を焼結体中に存在させることができるために、異常粒成長を抑制するための Z_r 量を低減できる。したがって、残留磁束密度等の他の磁気特性の劣化を最小限に抑えることができる。さらに本発明によれば、40°C以上 の焼結温度幅を確保することができるため、加熱温度ムラが生じやすい大型の焼結炉を用いた場合

10 でも、安定して高い磁気特性を有する R-T-B 系希土類永久磁石を容易に得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. R : 25~35 w t % (Rは希土類元素の1種又は2種以上、但し希土類元素はYを含む概念である)、B : 0.5~4.5 w t %、Al及びCuの1種又は2種 : 0.02~0.6 w t %、Zr : 0.03~0.25 w t %、Co : 4 w t %以下 (Oを含まず)、残部実質的にFeからなる組成を有する焼結体からなるR-T-B系希土類永久磁石の製造法であつて、

R₂T₁₄B化合物を主体としZrを含む低R合金とR及びT (TはFe又はFe及びCoを必須とする少なくとも1種以上の遷移金属元素)を主体とし前記低R合金よりもRを多く含有する高R合金とを含む成形体を作製し、この成形体を焼結することを特徴とするR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

2. 前記低R合金は、Zrに加えて、さらにCu及びAlの1種又は2種を含有することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

3. 前記R-T-B系希土類永久磁石が90%以上の角形比 (Hk/HcJ)を得るための焼結温度幅が40°C以上であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

4. 前記焼結体のZr含有量が0.05~0.2 w t %であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

5. 前記焼結体のZr含有量がZr : 0.1~0.15 w t %であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

6. 前記焼結体中に含まれる酸素量が2000 ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石の製造方法。

要 約 書

R : 25~35 wt% (Rは希土類元素の1種又は2種以上、但し希土類元素はYを含む概念である)、B : 0.5~4.5 wt%、A1及びCuの1種又は2種 : 0.02~0.6 wt%、Zr : 0.03~0.25 wt%、Co : 4 wt%以下 (Oを含まず)、残部実質的にFeからなる組成を有し、Zrの分散度合いを示す変動係数 (CV値) が130以下の焼結体を得るため、混合法を用いてR-T-B系希土類永久磁石を得る際に、Zrを低R合金に含有させる。この焼結体によれば、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅を改善することができる。